

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4503327号
(P4503327)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 27/20 (2006.01)

B O 1 J 27/20 M

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 B

C 1 O G 45/08 (2006.01)

C 1 O G 45/08 A

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-92531 (P2004-92531)
 (22) 出願日 平成16年3月26日(2004.3.26)
 (65) 公開番号 特開2005-270937 (P2005-270937A)
 (43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)
 審査請求日 平成18年8月1日(2006.8.1)

(73) 特許権者 590000455
 財団法人石油産業活性化センター
 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
 (73) 特許権者 000105567
 コスモ石油株式会社
 東京都港区芝浦1丁目1番1号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (72) 発明者 大崎 貴之
 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ
 石油株式会社 中央研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素油の水素化処理触媒及びその製造方法並びに炭化水素油の水素化処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機酸化物担体上に触媒基準、酸化物換算で周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種を10～30質量%、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種を1～15質量%、リンを0.8～8質量%、有機酸由来の炭素を2～14質量%含み、さらにリチウムを0.1～0.8質量%担持した後、200以下の温度で乾燥してなる炭化水素油の水素化処理触媒であって、該水素化処理触媒を500で4時間焼成した後の物理性状が、比表面積110～300m²/g、細孔容積0.35～0.6ml/g、平均細孔直径約65～180であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項2】

マイクロカロリーメトリー法にて測定した100～200KJ/molのアンモニア吸着熱を発する酸点を、触媒1g当り、270～380μmolの範囲で有していることを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項3】

触媒が、予備硫化後において、透過型電子顕微鏡により観察される二硫化モリブデン相の積層数の平均値が2.5～5であることを特徴とする請求項1または2記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項4】

比表面積160～500m²/g、細孔容積0.55～0.9ml/g、平均細孔直径60～150である無機酸化物担体上に、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも

10

20

1種を含む化合物、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種を含む化合物、有機酸、リン酸、リチウムを含有する溶液を用い、触媒基準、酸化物換算で周期律表第6族金属を10～30質量%、周期律表第8族金属を1～15質量%、リンを0.8～8質量%、リチウム0.1～0.8質量%、炭素を2～14質量%となるように担持させ、200以下で乾燥させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項5】

比表面積 $160 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.55 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、平均細孔直径 $60 \sim 150$ である無機酸化物担体上に、リチウムを含有する溶液を用い、リチウムを担持後、乾燥、焼成し、リチウム担持無機酸化物担体を調整後、周期律表第8族金属から選ばれた少なくとも1種を含む化合物、周期律表第6族金属から選ばれた少なくとも1種を含む化合物、有機酸、およびリン酸を含有する溶液を用い、触媒基準、酸化物換算で周期律表第6族金属を10～30質量%、周期律表第8族金属を1～15質量%、リンを0.8～8質量%、リチウムを0.1～0.8質量%、炭素を2～14質量%となるように担持させ、200以下で乾燥させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項6】

請求項1～3のいずれかに記載の触媒の存在下、水素分圧 $3 \sim 8 \text{ MPa}$ 、温度 $300 \sim 420$ 、液空間速度 $0.3 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ の条件で、炭化水素油留分の接触反応を行うことを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素油の水素化処理触媒及びその製造方法と、この触媒を用いた炭化水素油の水素化処理方法とに関し、詳しくは、炭化水素油、なかでも減圧軽油などの軽油留分を水素化処理する際に、該炭化水素油中の硫黄分及び窒素分を従来のこの種の触媒を使用する場合よりも低減することができる、優れた活性を有する触媒及びその製造方法と、この触媒を用いる水素化処理方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

原油を常圧蒸留装置により処理して得られた常圧残油や、常圧残油をさらに減圧蒸留装置で処理することにより得られる減圧軽油、減圧残油等の重質油には多量の硫黄化合物が含有されている。これらの重質油を脱硫処理することなく燃料として用いた場合には、硫黄酸化物(SO_x)が大気中に排出される。

【0003】

そこで従来、原油から種々の石油製品を製造する工程の一つとして、間接脱硫装置や直接脱硫装置による重質油留分の水素化脱硫処理が取り入れられ、硫黄化合物の除去が可能となった。重質油中の硫黄化合物を除去することを目的とする水素化脱硫触媒は、周期律表第ⅤⅠⅠ族のモリブデン、タングステン、第ⅤⅠⅠⅠ属のコバルト、ニッケルを活性発現成分とし、これらをアルミナ、マグネシア、シリカ、チタニア等の無機酸化物担体に担持させたものが開発されている。

近年、地球環境問題に対する意識が高まり、各種燃料油品質に対する規制も厳しくなっている。主要なガソリン基材の原料油である減圧軽油についてもその硫黄分をさらに低減する脱硫技術の開発が待望されている。減圧軽油中の硫黄分の低減化技術として、通常、水素化脱硫装置の運転条件、例えば、反応温度、液空間速度等を苛酷にすることが考えられる。

しかし、反応温度を上げると、触媒上に炭素質が析出して触媒の活性が急速に低下し(以下、コーク劣化と記す)、また液空間速度を下げると、脱硫能は向上するものの、精製処理能力が低下するため設備の規模を拡張する必要が生じる。

従って、運転条件を苛酷にすることなく、減圧軽油の超深度脱硫を達成し得る最良の方

10

20

30

40

50

法は、優れた脱硫活性を有し、かつ炭素質の析出を抑制できる触媒を開発することである。

【 0 0 0 4 】

近年、活性金属の種類、活性金属の含浸方法、触媒担体の改良、触媒の細孔構造制御、活性化法等について多くの検討が多方面において進められており、高性能な脱硫触媒の開発成果が報告され、知られている。

【 0 0 0 5 】

例えば、アルミナやシリカ担体に、錯化剤として含窒素配位子を有する有機化合物と、活性金属とからなる溶液を含浸し、200℃以下で乾燥する方法が知られている（特許文献1参照）。

10

【 0 0 0 6 】

また、- アルミナ担体に、周期律表第8族金属（以下、単に「8族金属」と記す）化合物と周期律表第6族金属（以下、単に「6族金属」と記す）化合物と、リン酸を含む含浸溶液に、さらにジオールまたはエーテルを添加して得られた含浸溶液を含浸し、これを200℃以下で乾燥させることを特徴とする方法が知られている（特許文献2参照）。

【 0 0 0 7 】

また、担体に6族金属化合物、リン成分、8族金属化合物、クエン酸からなる溶液を含浸し、その後焼成を行う発明が知られている（特許文献3参照）。

【 0 0 0 8 】

更に、酸化物担体に、6族金属化合物、8族金属化合物、リン酸からなる溶液を担持し、200℃以下で乾燥させた触媒を得、それに特定の化学式で示される有機酸の溶液を担持し、200℃以下で乾燥する方法が知られている（特許文献4参照）。

20

【 0 0 0 9 】

一方、有機酸を二度用いて含浸させる触媒の製造方法についても知られている。

例えば、酸化物担体に、6族金属化合物、8族金属化合物、有機酸、リン酸からなる溶液を含浸し、200℃以下で乾燥させた触媒を得、さらに有機酸の溶液を含浸し、200℃以下で乾燥する方法が知られている（特許文献5参照）。

【 0 0 1 0 】

加えて、8族金属化合物と、6族金属のヘテロポリ酸を無機酸化物支持体中含浸させ、乾燥させて触媒を製造する技術も知られている（特許文献6参照）。

30

【 0 0 1 1 】

また、酸化物担体に、モリブデン、タングステン、8族金属化合物、メルカプトカルボン酸、リン酸からなる溶液を含浸させる触媒の製造方法が知られている（特許文献7参照）。

この方法は、メルカプトカルボン酸と、モリブデン、タングステン、8族金属化合物との配位化合物を形成させて、触媒担体上に高分散させることを主目的としている。

しかし、この方法では、モリブデン、タングステンが担体上で高分散化されてしまい、後述する本発明のような二硫化モリブデンの積層化が困難となり、脱硫活性点として特に有効なCoMoS相やNiMoS相のType II（二硫化モリブデンの2層目以上のエッジ部に存在するCo, Ni活性点を指し、Type Iは二硫化モリブデンの1層目のエッジ部に存在するCo, Ni活性点を指し、Type IIよりも活性が低い）の形成はないと推測される。

40

しかも、メルカプトカルボン酸は、硫黄を含んでおり、8族金属（Co, Ni）の近傍に存在したり、配位化を形成したりすると、脱硫活性点（CoMoS相, NiMoS相）とならずに、不活性なCo₉S₈種やNi₃S₂種となる可能性がある。

【 0 0 1 2 】

また、有機酸を添加し、二硫化モリブデンを積層化し、脱硫性能を高めていることが知られている（特許文献8参照）が、この触媒ではコーク劣化の面に関して更なる改良が求められる。

【 0 0 1 3 】

50

リチウムに関して、酸化リチウムを含有させた担体に水素化活性金属を担持させた触媒を用いて水素化分解を行うと、沈殿物を増加することなく優れた転化率が得られることが知られている（特許文献 9 参照）が、この触媒では脱硫活性のさらなる改良が求められる。

【 0 0 1 4 】

また、T P D 測定による全ブレンステッド酸量が $50 \mu\text{mol/g}$ 以上の触媒担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属を添加し、水素化活性金属を担持した触媒が知られている（特許文献 10 参照）。この触媒もコーク劣化の抑制に対してさらなる改良が求められる。

【 0 0 1 5 】

また、リチウムを添加して酸量を制御している触媒も知られている（特許文献 11 参照）が、この触媒も脱硫活性向上に対してさらなる改良が求められる。

【 0 0 1 6 】

以上の触媒は、減圧軽油に対する脱硫性能が不十分である、触媒寿命が短い等の課題を有している。このようなことから、現在、運転条件を苛酷にせずに減圧軽油の高度な脱硫を実現することができる従来よりも脱硫活性が高く、かつ触媒寿命の長い触媒を開発することが要求されている。

【 0 0 1 7 】

【特許文献 1】特開昭 61 - 114737 号公報

【特許文献 2】特許第 2900771 号明細書

【特許文献 3】特許第 2832033 号明細書

【特許文献 4】特開平 4 - 244238 号公報

【特許文献 5】特開平 6 - 339635 号公報

【特許文献 6】特開平 6 - 31176 号公報

【特許文献 7】特開平 1 - 228552 号公報

【特許文献 8】特開 2003 - 299960 号公報

【特許文献 9】特開平 7 - 256106 号公報

【特許文献 10】特開 2000 - 8050 号公報

【特許文献 11】特開 2003 - 103175 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 8 】

本発明の目的は、コーク劣化による触媒活性の低下が少なく、炭化水素油、とりわけ減圧軽油などの軽油留分中の硫黄化合物を長期間にわたり、高い効率で除去することができる水素化脱硫触媒を提供すること、さらには該水素化脱硫触媒の製造方法および該水素化脱硫触媒を用いた減圧軽油の水素化脱硫法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 9 】

本発明者らは、上記目的を達成するために検討を行ったところ、無機酸化物担体に、6 族金属化合物と 8 族金属化合物と有機酸とリン酸およびリチウムを含む溶液を含浸させて、これらの成分の所定量を担持し、200 以下の温度で乾燥することによって、不活性なコバルト、ニッケル種を形成せずに高活性な脱硫活性点（CoMoS 相、NiMoS 相等）を精密に制御でき、さらに触媒の酸性質を好適な値に制御できたためコーク析出も抑制できた。これらの結果として、脱硫反応が効率的に進行するため、反応条件を苛酷にせずに減圧軽油などの炭化水素油の高度な脱硫を容易に達成することができる高性能脱硫触媒を得ることができるとの知見を得た。

【 0 0 2 0 】

すなわち、本発明による炭化水素油の水素化処理触媒は、無機酸化物担体上に触媒基準、酸化物換算で 6 族金属から選ばれた少なくとも 1 種を 10 ~ 30 質量%、8 族金属から選ばれた少なくとも 1 種を 1 ~ 15 質量%、リンを 0.8 ~ 8 質量%、リチウムを 0.1

10

20

30

40

50

～ 0.8 質量%、有機酸由来の炭素を 2～14 質量% 含み、200 以下の温度で乾燥してなる炭化水素油の水素化処理触媒であって、該水素化処理触媒を 500 で 4 時間焼成した後の物理性状が、比表面積が $110 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.35 \sim 0.6 \text{ ml/g}$ 、平均細孔直径が約 $65 \sim 180$ であることを特徴とする。この触媒は、マイクロカロリーメトリー法にて測定した $100 \sim 200 \text{ KJ/mol}$ のアンモニア吸着熱を発する酸点を、触媒 1 g 当り、 $270 \sim 380 \text{ } \mu\text{mol}$ の範囲で有していることが好ましく、さらに予備硫化後において、透過型電子顕微鏡により観察される二硫化モリブデン層の積層数の平均値が 2.5～5 であることが好ましい。

また、本発明による上記触媒の製造方法は、物性が比表面積 $160 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.55 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、平均細孔直径 $60 \sim 150$ である無機酸化物担体上に、8 族金属から選ばれた少なくとも 1 種を含む化合物、6 族金属から選ばれた少なくとも 1 種を含む化合物、有機酸、リチウム及びリン酸を含有する溶液を用いて、触媒基準、酸化物換算で 6 族金属を 10～30 質量%、8 族金属を 1～15 質量%、リンを 0.8～8 質量%、リチウム 0.1～0.8 質量%、炭素を 2～14 質量% となるように担持させ、200 以下で乾燥させることを特徴とする。

また、もう一つの本発明による上記触媒の製造方法は、比表面積 $160 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.55 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、平均細孔直径 $60 \sim 150$ である無機酸化物担体上に、リチウムを含有する溶液を用い、リチウムを担持後、乾燥、焼成し、リチウム担持無機酸化物担体を調整後、8 族金属から選ばれた少なくとも 1 種を含む化合物、6 族金属から選ばれた少なくとも 1 種を含む化合物、有機酸、およびリン酸を含有する溶液を用い、触媒基準、酸化物換算で 6 族金属を 10～30 質量%、8 族金属を 1～15 質量%、リンを 0.8～8 質量%、リチウムを 0.1～0.8 質量%、炭素を 2～14 質量% となるように担持させ、200 以下で乾燥させることを特徴とする。

さらに、本発明による上記触媒を使用した水素化脱硫方法は、上記触媒の存在下で水素分圧 $3 \sim 8 \text{ MPa}$ 、処理温度 $300 \sim 420$ 、液空間速度 $0.3 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ の条件で、炭化水素留分の接触反応を行うことを特徴とする。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、上記 6 族金属および 8 族金属を活性金属とする特定の組成、特定の物性の触媒を用いて、コーク劣化による触媒活性の低下が少なく、炭化水素油、なかでも減圧軽油などの軽油留分中の硫黄化合物を長期間にわたり、高い効率で除去することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明は、広く炭化水素油を処理対象油とすることができるが、減圧軽油などの軽油留分の処理に好適に適用することができる。

本発明を好適に適用できる原料油の代表的な性状例として、沸点範囲が $150 \sim 550$ 、硫黄分が 5 質量% 以下のものが挙げられる。

【0023】

本発明の触媒においては、各種の無機酸化物担体を用いることができるが、中でもアルミナ担体が好ましく用いられる。本発明の触媒に好ましく用いられるアルミナ担体の製造方法は、特に限定されず、通常の方法を採用することができる。すなわち、水溶性のアルミニウム化合物、例えばアルミニウムの硫酸塩、硝酸塩あるいは塩化物をアンモニアのような塩基で中和するか、またはアルカリ金属アルミン酸塩を酸性アルミニウム塩または酸で中和するなどして、生成したアルミニウムヒドロゲルまたはヒドロゾルを洗浄、熟成、成形、乾燥、焼成等の一般的な処方を施し、製造することができる。

【0024】

触媒担体として好適な構造物性を有するアルミナ担体を得るには、沈殿剤や中和剤などを添加してアルミナゲルを作る際の pH、これら薬剤の濃度、時間、温度等を適宜調整すればよく、例えば、ゲル生成の際の pH を酸性側で行えば、比表面積が大きくなる。本発

10

20

30

40

50

明では、pHは約4～8、温度は約15～90の範囲内とすることが好ましい。

【0025】

ゲル生成後に、熟成、不純物の洗浄除去、脱水乾燥を行う。熟成はpH4～9、約15～90で約1～25時間の範囲で行うことが好ましい。これらの範囲外では、熟成後にアルミナゲル中の不純物が除去し難くなるのみならず、アルミナゲルの表面積が小さくなる。

また脱水乾燥は、アルミナゲルになるべく熱を加えずに、含有水分量を調整することにより行う。例えば、約15～90、約0.01～2MPaでの自然濾過、吸引濾過、加圧濾過等による方法で脱水乾燥し、脱水乾燥後の含有水分量が約60～90質量%となるようにすることが好ましい。アルミナゲルに余分な熱を加えずに含有水分量を調整することで、アルミナの表面構造の制御が可能となり、触媒の水素化脱硫活性を向上させることができる。

【0026】

脱水乾燥後に担体の成形を行う。成形方法は特に限定されず、押出成形、打錠成形あるいは油中造粒等の一般的な方法を用いることができる。なお成形時の圧力や速度を調整することによっても、アルミナの構造物性である細孔容積や細孔分布等を制御することができる。

【0027】

アルミナ担体の形状は重質油留分の触媒層の流通を考慮し、円柱状、三葉柱状、四葉柱状、ダンベル柱状あるいはリング状のペレット形状であることが望ましいが、反応条件下で触媒層の圧力損失（圧力差）が小さい形状が選ばれる。同様にこのペレット径は反応条件下で触媒層の前後で圧力損失が大きくならないように1～2mmの範囲にあることが望ましい。なおペレット径とは、ペレットの形状が円柱であるもの以外は、その最も太い部分の断面の長径で表す。

【0028】

成形後、常温～約150で約3～24時間乾燥し、引き続き約200～600で約3～24時間焼成することにより、アルミナ担体を得ることができる。

【0029】

本発明の触媒は、後述するように、無機酸化物担体、なかでもアルミナ担体に活性成分を担持させた後は、200以下で乾燥するだけで調製するため、後述する触媒の機械的特性（側面破壊強度や最密充填かさ密度等）はアルミナ担体などの無機酸化物担体の焼成で得ることとなるが、アルミナ担体の焼成は、その機械的強度、比表面積、細孔容積、平均細孔径と言った特性を勘案して、約580で約1.5時間から約700で約3時間までの間で行うことが好ましい。

【0030】

アルミナ担体などの無機酸化物担体の比表面積、細孔容積、平均細孔直径は、炭化水素油に対する水素化脱硫活性の高い触媒にするために、比表面積が160～500m²/g、好ましくは175～450m²/g、細孔容積が0.55～0.9ml/g、好ましくは0.65～0.8ml/g、平均細孔直径が60～150、好ましくは65～110である必要がある。

【0031】

この理由は次の通りである。

含浸溶液中で6族金属と8族金属は錯体（6族金属はリン酸と配位してヘテロポリ酸、8族金属は有機酸と配位して有機金属錯体）を形成していると考えられるため、担体の比表面積が160m²/g未満では、含浸の際、錯体の嵩高さのために金属の高分散化が困難となり、その結果、得られる触媒を硫化処理しても、上記の活性点（CoMoS相、NiMoS相等）形成の精密な制御が困難になると推測される。

比表面積が500m²/gより大きいと、細孔直径が極端に小さくなるため、触媒の細孔直径も小さくなる。触媒の細孔直径が小さいと、硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫活性が低下する。

10

20

30

40

50

【0032】

細孔容積が0.55 ml/g未満では、通常の含浸法で触媒を調製する場合、細孔容積内に入り込む溶媒が少量となる。溶媒が少量であると、活性金属化合物の溶解性が悪くなり、金属の分散性が低下し、低活性の触媒となる。活性金属化合物の溶解性を上げるためには、硝酸等の酸を多量に加える方法があるが、余り加えすぎると担体の低表面積化が起こり、脱硫性能低下の主要原因となる。

細孔容積が0.9 ml/gより大きいと、比表面積が極端に小さくなって、活性金属の分散性が悪くなり、脱硫活性の低い触媒となる。

【0033】

平均細孔直径が60 nm未満では、活性金属を担持した触媒の細孔直径も小さくなる。触媒の細孔直径が小さいと、硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫活性が低下する。

平均細孔直径が150 nmより大きいと、触媒の比表面積が小さくなる。触媒の比表面積が小さいと、活性金属の分散性が悪くなり、脱硫活性の低い触媒となる。

【0034】

本発明の触媒に含有させる6族金属は、モリブデン、タングステンが好ましく、モリブデンが特に好ましい。

6族金属の含有量は、触媒基準、酸化物換算で、10～30質量%、好ましくは16～28質量%である。

10質量%未満では、6族金属に起因する効果を発現させるには不十分であり、30質量%を超えると、6族金属の含浸（担持）工程で6族金属化合物の凝集が生じ、6族金属の分散性が悪くなるばかりか、効率的に分散する6族金属含有量の限度を超えたり、触媒表面積が大幅に低下する等により、触媒活性の向上がみられない。

【0035】

8族金属は、コバルト、ニッケルが好ましい。

8族金属の含有量は、触媒基準、酸化物換算で、1～15質量%、好ましくは3～8質量%である。

1質量%未満では、8族金属に帰属する活性点が十分に得られず、15質量%を超えると、8族金属の含有（担持）工程で8族金属化合物の凝集が生じ、8族金属の分散性が悪くなることに加え、不活性なコバルト、ニッケル種であるCo₉S₈種、Ni₃S₂種の前駆体であるCoO種、NiO種等や、担体の格子内に取り込まれたCoスピネル種、Niスピネル種等が生成すると考えられ、触媒能の向上がみられないばかりか、却って触媒能が低下する。

【0036】

8族金属、6族金属の上記した含有量において、8族金属と6族金属の最適質量比は、好ましくは、酸化物換算で、〔8族金属〕／〔8族金属＋6族金属〕の値で、約0.1～0.25である。

この値が約0.1未満では、脱硫の活性点と考えられるCoMoS相、NiMoS相の生成が抑制され、脱硫活性向上の度合いがあまり高くなり、約0.25より大きいと、上記の不活性なコバルト、ニッケル種（Co₉S₈種、Ni₃S₂種）の生成が助長され、触媒活性向上を抑制する傾向がある。

【0037】

リンの含有量は、触媒基準、酸化物換算で、0.8～8質量%、好ましくは1.5～6質量%、より好ましくは2～5質量%である。リンは混練法によりアルミナ等の酸化物担体調製時に含有させてもよいし、担体を調製した後、含浸法等により担持してもよい。

0.8質量%未満では、触媒表面上で6族金属がヘテロポリ酸を形成できないため、予備硫化工程で高分散なMoS₂相が形成せず、上記の脱硫活性点を十分に配置できないと推測される。特に、前述した予備硫化後の触媒に二硫化モリブデンの層を、平均積層数で2.5～5となるように形成するためには、1.5質量%以上とすることが好ましい。

一方、8質量%より多いと、触媒表面上で6族金属が十分にヘテロポリ酸を形成するた

10

20

30

40

50

め、予備硫化工程で高品質な上記の脱硫活性点が形成されるものの、過剰なリンが被毒物質として脱硫活性点を被覆するため、活性低下の主な原因になると推測される。

【0038】

本発明では触媒の酸性質を制御するために塩基性元素を使用する。アルカリ金属およびアルカリ土類金属が好ましく、より好ましくはアルカリ金属、特にリチウムが好ましい。本発明ではリチウムを用いることとし、その担持量は、触媒を基準として酸化物換算で表示して、0.1～0.8質量%である。上記範囲の担持量にすることで所望の酸性質、酸量に制御することができ、高い活性を維持した状態でコーク劣化が起こり難い触媒が得られる。リチウム担持量が0.1質量%より少ないと所望の酸性質、酸量に制御できずコーク劣化を引き起こす。また、リチウム担持量が0.8質量%を超えると触媒活性に必要な酸点が減少し、触媒活性が低下する。

10

【0039】

炭素の含有量は、触媒基準、元素換算で、2～14質量%、好ましくは3～10質量%である。

この炭素は、有機酸、好ましくはクエン酸由来の炭素であって、2質量%未満では、触媒表面上で8族金属が有機酸と錯体化合物を十分に形成せず、この場合、予備硫化工程において錯体化されていない8族金属が6族金属の硫化に先立って硫化されることにより、脱硫活性点(CoMoS相、NiMoS相等)が十分に形成されず、不活性なコバルト、ニッケル種である Co_9S_8 種、 Ni_3S_2 種等が形成されると推測される。

14質量%より多いと、触媒表面上で8族金属が有機酸と十分に錯体化合物を形成するため、予備硫化工程において多くの上記脱硫活性点を得ることができるが、過剰な炭素が被毒物質として脱硫活性点を被覆するため、活性低下の原因になると推測される。

20

【0040】

なお、金属の担持量に関して、「触媒を基準として酸化物換算で表示する」とは、触媒中に含まれる全ての金属種の質量を金属それぞれの酸化物として算出し、その合計質量を各金属の酸化物質量で割った値で表示することを意味する。なお、アルミニウムは3価、モリブデンは6価、ニッケル、コバルトは2価、そしてリチウムは1価の金属として求めた。また、金属担持量の測定方法は、触媒を混酸に溶解した後、ICP分光法(誘導結合高周波プラズマ分光法)により分析し、触媒基準の金属酸化物換算で表示した。

【0041】

本発明の触媒は、炭化水素油、なかでも減圧軽油などの軽油留分に対する水素化脱硫活性を高めるために、上記の組成を有すると共に、その比表面積、細孔容積及び平均細孔径が、以下の値であることが必要である。

30

比表面積(窒素吸着法(BET法)で測定した比表面積)は、約110～300 m^2/g とする。

約110 m^2/g 未満では、触媒表面上で、錯体を形成していると考えられる6族金属(リン酸と配位してヘテロポリ酸)と8族金属(有機酸と配位して有機金属錯体)が、錯体の嵩高さのために、十分に高分散化しておらず、その結果、硫化処理しても、上記の活性点形成の精密制御が困難となって低脱硫活性の触媒となり、約300 m^2/g より大きいと、細孔直径が極端に小さくなるため、触媒の細孔直径も小さくなって、水素化処理の際、硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫活性が低下する。

40

【0042】

水銀圧入法で測定した細孔容積は、約0.35～0.6 ml/g 、好ましくは約0.38～0.55 ml/g とする。約0.35 ml/g 未満では、水素化処理の際、硫黄化合物の触媒細孔内での拡散が不十分となって脱硫活性が不十分となり、約0.6 ml/g より大きいと、触媒の比表面積が極端に小さくなって、活性金属の分散性が低下し、低脱硫活性の触媒となる。

【0043】

水銀圧入法で測定した細孔分布での平均細孔直径は、約65～180、好ましくは約70～145とする。約65未満では、反応物質が細孔内に拡散し難くなるため、脱

50

硫反応が効率的に進行せず、約 180 より大きいと、細孔内の拡散性は良いものの、細孔内表面積が減少するため、触媒の有効比表面積が減少し、活性が低くなる。

また、上記の細孔条件を満たす細孔の有効数を多くするために、触媒の細孔径分布、すなわち平均細孔径 ± 約 15 の細孔径を有する細孔の割合は、約 75% 以上、好ましくは約 80% 以上とする。

しかも、細孔分布は、モノモーダルであることが好ましい。触媒の細孔径分布がステップなものでないと、活性に関与しない細孔が増大し、脱硫活性が減少する。

【0044】

本発明の触媒は、マイクロカロリーメトリー法にて $100 \sim 200 \text{ KJ/mol}$ のアンモニア吸着熱を発する酸点を、触媒 1 g 当り、 $270 \sim 380 \mu\text{mol}$ 、好ましくは $290 \sim 380 \mu\text{mol}$ の範囲で有していることが好ましい。アンモニアが触媒表面の酸点に吸着する際に発生する吸着熱は、酸点の酸性質によって変化する。この吸着熱が $100 \sim 200 \text{ KJ/mol}$ である酸点を、上記範囲で有する触媒は減圧軽油の水素化脱硫反応における活性点が十分であり、かつ経時劣化が非常に少ない。該酸点が $270 \mu\text{mol/g}$ 未満では触媒活性が十分でなく、 $380 \mu\text{mol/g}$ を超えると所望のコーク生成を抑制できないので好ましくない。

【0045】

また、本発明の触媒は、硫化処理した後に、透過型電子顕微鏡で観察した場合における二硫化モリブデン層の積層数の平均値が 2.5 ~ 5 であるものが好ましい。

すなわち、この二硫化モリブデンの層は、無機酸化物担体上に形成されて、触媒の接触面積を大きくする役割をなすと共に、該層内に CoMoS 相、NiMoS 相等の活性点が形成されるが、積層数の平均値が 2.5 未満の触媒では、低活性な CoMoS 相や NiMoS 相のタイプ I の割合が多くなって高活性を発現せず、5 より多い触媒では、高活性な CoMoS 相や NiMoS 相のタイプ II は形成されるものの、活性点の絶対数が少なくなるため、やはり高活性を発現しない。

【0046】

以上の特性を有する本発明の触媒を得るには、以下に説明する本発明の方法によることが好ましい。

すなわち、前記した成分からなり、前記した物性を有するアルミナ担体などの無機酸化物担体に、前記した 6 族金属の少なくとも 1 種を含む化合物、前記した 8 族金属の少なくとも 1 種を含む化合物、有機酸、リチウム、リン酸を含有する溶液を用い、6 族金属、8 族金属、リン、リチウム、炭素を上記した含有量となるように担持し、乾燥する方法によるが、具体的には、例えば、無機酸化物担体を、これらの化合物等を含有する溶液に含浸し、乾燥する方法により行う。

【0047】

上記の含浸溶液中に使用する 6 族金属を含む化合物としては、三酸化モリブデン、モリブドリン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸等が挙げられ、好ましくは三酸化モリブデン、モリブドリン酸である。

これらの化合物の上記含浸溶液中への添加量は、得られる触媒中に上記した範囲内で 6 族金属が含有される量とする。

【0048】

8 族金属を含む化合物としては、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、クエン酸コバルト化合物、クエン酸ニッケル化合物、硝酸コバルト 6 水和物、硝酸ニッケル 6 水和物等が挙げられ、好ましくは炭酸コバルト、炭酸ニッケル、クエン酸コバルト化合物、クエン酸ニッケル化合物である。特に好ましくは、炭酸コバルト、炭酸ニッケルに比べて分解速度が遅いクエン酸コバルト化合物、クエン酸ニッケル化合物である。

すなわち、分解速度が速いと、二硫化モリブデンの層とは別に、コバルトやニッケルが独自の層を形成してしまい、高活性な CoMoS 相や NiMoS 相の形成が不十分となるのに対し、分解速度が遅いと、二硫化モリブデンのリム - エッジ部分に、高活性なこれらの相を十分に形成することができる。

【 0 0 4 9 】

上記のクエン酸コバルトとしては、クエン酸第一コバルト ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$)、クエン酸水素コバルト ($\text{CoHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、クエン酸コバルトオキシ塩 ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{CoO}$) 等が挙げられ、クエン酸ニッケルとしては、クエン酸第一ニッケル ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$)、クエン酸水素ニッケル ($\text{NiHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、クエン酸ニッケルオキシ塩 ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{NiO}$) 等が挙げられる。

これらコバルトとニッケルのクエン酸化合物の製法は、例えば、コバルトの場合、クエン酸の水溶液に炭酸コバルトを溶かすことにより得られる。このような製法で得られたクエン酸化合物の水分を、除去しないで、そのまま、触媒調製に用いてもかまわない。

これらの化合物の上記含浸溶液中への添加量は、得られる触媒中に上記した範囲内で 8 族金属が含有される量とする。

10

【 0 0 5 0 】

有機酸としては、クエン酸 1 水和物、無水クエン酸、イソクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、マロン酸等が挙げられ、好ましくはクエン酸 1 水和物である。これらの有機酸は、硫黄を実質的に含まない化合物を使用することが重要である。

有機酸としてクエン酸を使用する場合は、クエン酸単独でもよいし、上記したコバルトやニッケル (8 族金属) とのクエン酸化合物であってもよい。

有機酸の添加量は、特に制限はないが、得られる触媒中に前記の炭素含有量で炭素が残る量とすることが重要であり、また 8 族金属に対し、モル比で、有機酸 / 8 族金属 = 0 . 2 ~ 1 . 2 とすることが好ましい。このモル比が 0 . 2 未満では、8 族金属に帰属する活性点が十分に得られない場合があり、1 . 2 を超えると、含浸液が高粘度となるため、担持工程に時間を要することになる。

20

なお、8 族金属のクエン酸化合物を用いる場合、有機酸量が不足する時は、有機酸をさらに添加する。

【 0 0 5 1 】

リン酸は、種々のリン酸、具体的には、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、ポリリン酸等が挙げられ、特にオルトリン酸が好ましい。

リン酸は、6 族金属との化合物であるモリブドリン酸を用いることもできる。この場合、得られる触媒中に前記含有量でリンが含有されない場合には、リン酸をさらに添加する。

30

【 0 0 5 2 】

リチウムとしては、種々のものを用いることができる。具体例として、水酸化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム等が挙げられるが水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウムが好ましい。

【 0 0 5 3 】

一方リチウムの担持方法により、調製された触媒の脱硫活性およびコーク劣化が大きく影響される。含浸法が、触媒表面上の酸量、酸性質を効率よく制御することができるので好ましい。

活性金属およびリチウムはいずれの順序で担持してもよい。すなわち、活性金属とリチウムを同時に担持してもよいし、リチウムを担持後に乾燥・焼成して金属酸化物とした後、活性金属を担持してもよい。

40

特に好ましくは、活性金属およびリチウムのいずれも含浸法で担持する方法であるが、その際も、活性金属およびリチウムを同時に含浸してもよいし、個々に含浸してもよい。また、個々に含浸する場合、含浸する順序はリチウムを先に含浸し、乾燥・焼成して金属酸化物とした後、活性金属を含浸する。

【 0 0 5 4 】

なお、上記の 6 族金属の化合物や、8 族金属の化合物が含浸溶液に十分に溶解しない場合には、これらの化合物と共に、酸 (硝酸、有機酸《クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等》) を使用してもよく、好ましくは有機酸の使用であり、有機酸を用いる場合は、得られる触

50

媒中に、この有機酸による炭素が残存することもあるため、触媒中の炭素含有量が上記範囲内となるようにすることが重要である。

【0055】

上記の含浸溶液において、上記の各成分を溶解させるために用いる溶媒は、水である。

溶媒の使用量は、少なすぎれば、担体を十分に含浸することができず、多すぎれば、溶解した活性金属が担体上に含浸せず、含浸溶液容器のへりなどに付着してしまい、所望の担持量が得られないため、担体100gに対して、50～90gであり、好ましくは60～85gである。

【0056】

上記溶媒に上記各成分を溶解させて含浸溶液を調製するが、このときの温度は、0を
10
超え100以下でよく、この範囲内の温度であれば、上記溶媒に上記各成分を良好に溶解させることができる。

【0057】

上記含浸溶液のpHは5未満が好ましい。5以上だと水酸イオンが増え、有機酸と8族金属との間の配位能力が弱まり、8族金属の錯体形成が抑制される。その結果、脱硫活性点(CoMoS相、NiMoS相)の数を大幅に増加させることができない。

【0058】

このようにして調製した含浸溶液に、上記の無機酸化物担体を含浸させて、これら溶液中の上記の各成分を上記の無機酸化物担体に担持させる。

含浸条件は、種々の条件を採ることができるが、通常、含浸温度は、好ましくは0を
20
超え100未満、より好ましくは10～50、さらに好ましくは15～30であり、含浸時間は、好ましくは15分～3時間、より好ましくは20分～2時間、さらに好ましくは30分～1時間である。

なお、温度が高すぎると、含浸中に乾燥が起こり、分散度が偏ってしまう。

また、含浸中は、攪拌することが好ましい。

【0059】

溶液含浸担持後、常温～約80、窒素気流中、空気気流中、あるいは真空中で、水分をある程度(LOI《Loss on ignition》約50%以下となるように)除去し、この後、空気気流中、窒素気流中、あるいは真空中で、200以下、好ましくは約80～200で約10分～24時間、より好ましくは約100～150で約5～
30
20時間の乾燥を行う。

乾燥を、200より高い温度で行うと、金属と錯体化していると思われる有機酸が触媒表面から離脱し、その結果、得られる触媒を硫化処理しても上記の活性点(CoMoS相、NiMoS相等)形成の精密制御が困難となり、不活性なコバルト、ニッケル種であるCo₉S₈種、Ni₃S₂種等が形成され、また二硫化モリブデンの平均積層数が2.5よりも少なくなると考えられ、低脱硫活性の触媒となる。

【0060】

なお、本発明において、触媒の形状は、特に限定されず、通常、この種の触媒に用いられている種々の形状、例えば、円柱状、三葉型、四葉型等を採用することができる。触媒の大きさは、通常、直径が約1～2mm、長さ約2～5mmが好ましい。
40

触媒の機械的強度は、側面破壊強度(SCS《Side crush strength》)で約21bs/mm以上が好ましい。SCSをそのようにすることにより、反応装置に充填した触媒が破壊され、反応装置内で差圧が発生し、水素化処理運転の続行が不可能となることが避けられる。

触媒の最密充填かさ密度(CBD: Compacted Bulk Density)は、約0.6～1.2(g/ml)が好ましい。

また、触媒中の活性金属の分布状態は、触媒中で活性金属が均一に分布しているユニフォーム型が好ましい。

【0061】

本発明の水素化処理方法は、水素分圧約3～8MPa、約300～420、及び液空
50

間速度約 $0.3 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ の条件で、以上の触媒と硫黄化合物を含む炭化水素油、なかでも減圧軽油などの軽油留分とを接触させて脱硫を行い、該炭化水素油中の難脱硫性硫黄化合物を含む硫黄化合物を減少する方法である。本発明の方法で得られる生成油は、従来技術によるよりもより硫黄分及び窒素分を少なくすることができる。

【0062】

本発明の水素化処理方法を商業規模で行うには、本発明の触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応装置内に形成し、この反応装置内に原料油を導入し、上記の条件下で水素化反応を行えばよい。

最も一般的には、固定床式触媒層を反応装置内に形成し、原料油を反応装置の上部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応装置の上部から生成物を流出させるものである。

10

また、本発明の触媒を、単独の反応装置に充填して行う一段の水素化処理方法であってもよいし、幾つかの反応装置に充填して行う多段連続水素化処理方法であってもよい。

【0063】

なお、本発明の触媒は、使用前に（すなわち、本発明の水素化処理方法を行うのに先立って）、反応装置中で硫化処理して活性化する。この硫化処理は、約 $200 \sim 400$ 、好ましくは約 $250 \sim 350$ 、常圧あるいはそれ以上の水素分圧の水素雰囲気下で、硫黄化合物を含む石油蒸留物、それにジメチルジスルファイドや二硫化炭素等の硫化剤を加えたもの、あるいは硫化水素を用いて行う。

この硫化処理により、本発明の触媒は、前述したように、平均積層数で $2.5 \sim 5$ の二硫化モリブデンの層を形成し、この二硫化モリブデンのリム・エッジ部分に、高活性な CoMoS 相や NiMoS 相の活性点を形成することとなる。

20

【実施例】

【0064】

〔触媒の調製〕

実施例 1

硝酸リチウム 0.37 g をイオン交換水 41 g に溶解させ、ナス型フラスコ中で、比表面積 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 500 で約 4 時間焼成し、リチウム担持アルミナ担体を得た。さらにイオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g 、炭酸コバルト 7.68 g 、オルトリン酸 3.8 g およびクエン酸 1 水和物 8.40 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、先ほどのリチウム担持アルミナに滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 120 で約 16 時間乾燥させ、触媒 A を得た。

30

【0065】

実施例 2

硝酸リチウム量を 2.30 g にする以外は、全て実施例 1 と同様に調製して、触媒 B を得た。

【0066】

実施例 3

硝酸リチウム量を 2.96 g にする以外は、全て実施例 1 と同様に調製して、触媒 C を得た。

40

【0067】

実施例 4

イオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g 、炭酸コバルト 7.68 g 、オルトリン酸 3.8 g 、硝酸リチウム 2.30 g およびクエン酸 1 水和物 8.4 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、比表面積 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 120 で約 16 時間乾燥させ、触媒 D を得た。

【0068】

50

実施例 5

硝酸リチウム 2.30 g をイオン交換水 41 g に溶解させ、ナス型フラスコ中で、比表面積 $190 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 500 で約 4 時間焼成し、リチウム担持アルミナ担体を得た。さらにイオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g、炭酸コバルト 7.68 g、オルトリン酸 3.80 g およびクエン酸 1 水和物 8.40 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、先ほどのリチウム担持アルミナに滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 120 で約 16 時間乾燥させ、触媒 E を得た。

【0069】

10

実施例 6

使用するアルミナペレットの比表面積を $165 \text{ m}^2 / \text{g}$ とする以外は全て実施例 5 と同様に調整して触媒 F を得た。

【0070】

比較例 1

イオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g、炭酸コバルト 7.68 g、オルトリン酸 3.80 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、アルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 500 で約 4 時間焼成させ、触媒 g を得た。

【0071】

20

比較例 2

硝酸リチウム 2.30 g をイオン交換水 41 g に溶解させ、ナス型フラスコ中で、比表面積 $320 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 500 で約 4 時間焼成し、リチウム担持アルミナ担体を得た。さらにイオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g、炭酸コバルト 7.68 g、オルトリン酸 3.80 g およびクエン酸 1 水和物 8.40 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、先ほどのリチウム担持アルミナに滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 500 で約 4 時間焼成させ、触媒 h を得た。

【0072】

30

比較例 3

イオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g、炭酸コバルト 7.68 g、オルトリン酸 3.80 g およびクエン酸 1 水和物 8.40 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、比表面積 $320 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 120 で約 16 時間乾燥させ、触媒 i を得た。

【0073】

比較例 4

硝酸リチウム 2.30 g をイオン交換水 41 g に溶解させ、ナス型フラスコ中で、比表面積 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 500 で約 4 時間焼成し、リチウム担持アルミナ担体を得た。さらにイオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g、炭酸コバルト 7.68 g、オルトリン酸 3.80 g およびクエン酸 1 水和物 8.40 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、先ほどのリチウム担持アルミナに滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 120 で約 16 時間乾燥させ、触媒 j を得た。

【0074】

40

比較例 5

硝酸リチウム 7.56 g をイオン交換水 41 g に溶解させ、ナス型フラスコ中で、比表面積 $320 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアルミナペレット 50 g に滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。こ

50

の後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 500 で約 4 時間焼成し、リチウム担持アルミナ担体を得た。さらにイオン交換水 33.0 g にモリブドリン酸 29.81 g、炭酸コバルト 7.68 g、オルトリン酸 3.80 g およびクエン酸 1 水和物 8.40 g を溶解させた。この水溶液の全てをナス型フラスコ中で、先ほどのリチウム担持アルミナに滴下した後、室温で 3 時間浸漬した。この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中 120 で約 16 時間乾燥させ、触媒 k を得た。

【0075】

〔触媒の性状〕

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 で得た触媒の化学性状を表 1 に、500 で 4 時間焼成後の物理性状および、マイクロカロリーメトリー法にて測定した 100 ~ 200 KJ / mol のアンモニア吸着熱を発する酸点の量（触媒 1 g 当たり）と触媒の構造物性とを併せて表 2 に示す。

10

なお、これらの性状を分析する方法等を以下に示す。

【0076】

〔化学性状、物理性状の分析〕

・炭素質量は、触媒を乳鉢にて粉碎した後、（株）柳本株式会社製、CHN 分析計（MT-5）を用い、950 で燃焼させ、燃焼生成ガスを差動熱伝導度計で測定した。

・比表面積は、触媒を 400 で 1 時間真空脱気した後、日本ベル（株）製の表面積測定装置（ベルソープ 28）を用い窒素吸着法（BET 法）で測定し、細孔容積と平均細孔径は同様に処理した触媒につき（株）島津製作所製（AUTOPORE-9520）を用い水銀圧入法で測定した。

20

・二硫化モリブデン層の積層数は、透過型電子顕微鏡（TEM）（日本電子社製商品名“JEM-2010”）を用いて、次の要領で測定した。

1. 触媒を流通式反応管に詰め、室温で窒素気流中に 5 分間保持し、雰囲気ガスを H_2S （5 容量％）/ H_2 に切替え、速度 5 /min で昇温し、400 に達した後、1 時間保持した。その後、同雰囲気下で 200 まで降温し、雰囲気ガスを窒素に切替え、常温まで降温し、硫化処理を終了した。

2. この硫化処理後の触媒をメノウ乳鉢で粉碎した。

3. 粉碎した触媒の少量をアセトン中に分散させた。

4. 得られた懸濁液をマイクログリッド上に滴下し、室温で乾燥して試料とした。

30

5. 試料を TEM の測定部にセットし、加速電圧 200 kV で測定した。直接倍率は 20 万倍で、5 視野を測定した。

6. 写真を 200 万倍になるように引き延ばし（サイズ 16.8 cm x 16.8 cm）、写真上で目視できる二硫化モリブデン層の積層数を測り取った。

・マイクロカロリーメトリー法は、試料（ここでは触媒）を所定量、吸着管に充填し、所定温度のもとアンモニアガスを一定量のパルスで導入し、試料に吸着させ、この吸着の際に生じる吸着熱を測定し、酸強度、酸量を特定する方法である。ここで、吸着熱は酸強度を、吸着量（導入量）は酸量に相当する。

本発明において、測定を行ったマイクロカロリーメトリー法の測定条件は、次のとおりである。

40

即ち、測定装置として、東京理工（株）製、高温熱測定法表面解析装置 CSA-450 G を使用し、触媒（試料）を 400 で 4 時間真空乾燥させた後、恒温槽の温度を 150 とし、アンモニアガスを導入して吸着熱を Tian-Calvet 型熱量計を用いて測定した。

【0077】

【表 1】

触 媒	C o O (質量%)	M o O ₃ (質量%)	P ₂ O ₅ (質量%)	C (質量%)	L i ₂ O (質量%)
A	5. 9	2 7. 0	4. 0	3. 8	0. 1
B	6. 1	2 6. 8	3. 9	3. 7	0. 6
C	6. 0	2 7. 1	3. 9	3. 8	0. 8
D	6. 0	2 7. 0	4. 1	3. 7	0. 6
E	5. 9	2 6. 9	4. 0	3. 7	0. 6
F	6. 0	2 7. 0	4. 1	3. 7	0. 6
g	6. 1	2 7. 1	3. 9	0	0
h	6. 1	2 7. 1	3. 9	0	0. 5
i	6. 0	2 7. 2	3. 9	3. 8	0
j	6. 1	2 7. 1	3. 9	3. 7	0. 6
k	6. 0	2 7. 2	3. 9	3. 8	2. 0

10

20

【 0 0 7 8 】

30

【表 2】

触媒	MoS ₂ の 平均積層数	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔径 (Å)	触媒の吸着熱 (μmol/g)
A	2.9	165	0.37	95	360
B	3.0	150	0.36	100	324
C	2.9	142	0.35	104	290
D	3.0	155	0.36	100	320
E	3.1	120	0.40	145	301
F	3.0	112	0.41	170	301
g	1.8	157	0.38	95	450
h	1.8	152	0.37	100	310
i	3.0	163	0.40	95	420
j	3.1	95	0.45	210	307
k	2.8	140	0.37	110	240

【0079】

〔減圧軽油の水素化処理反応〕

以上の実施例 1～6 及び比較例 1～5 で得た触媒の水素化脱硫活性を、原料油に減圧軽油を用い、下記に示す方法で評価した。

まず、触媒を高圧流通式反応装置に充填して固定床式触媒層を形成し、下記の条件で前処理した。

次に、反応温度に加熱した原料油と水素含有ガスとの混合流体を、反応装置の上部より導入して、下記の条件で脱硫反応を進行させ、生成油とガスの混合流体を、反応装置の下部より流出させ、気液分離器で生成油を分離した。

【0080】

触媒の前処理条件：

圧力（水素分圧）；4.9 MPa

硫化剤；上記の〔減圧軽油の水素化処理反応〕における原料油（アラビアンライト減圧軽油）

温度；290 で15hr維持、次いで320 で15hr維持のステップ昇温（昇温速度は25 / hr）

【0081】

脱硫反応条件：

反応温度；360

圧力（水素分圧）；4.9 MPa

液空間速度；0.66 hr⁻¹

水素／オイル比；500 m³ (normal) / Kl

【0082】

原料油の性状：

油種 ; アラビアンライト減圧軽油
 比重 (15 / 4) ; 0 . 9 1 8 5
 蒸留性状 ; 初留点が 3 4 9 . 0 、 5 0 % 点が 4 4 9 . 0 、
 9 0 % 点が 5 2 9 . 0 、 終点が 5 6 6 . 0
 硫黄成分 ; 2 . 4 5 質量 %
 窒素成分 ; 0 . 0 6 5 質量 %
 流動点 ; 3 5 アスファルテン ; < 1 0 0 p p m
 アニリン点 ; 8 2

【 0 0 8 3 】

脱硫活性については、以下の方法で解析した。

10

3 6 0 で反応装置を運転し、20日経過した時点で生成油を採取し、生成油中の硫黄分と原料油の硫黄分および液空間速度から、脱硫反応速度定数 (K s) を求めた。この K s 値の求め方を以下に示す。

生成油の硫黄分 (S p) の減少量に対して、1 . 5 次の反応次数を得る反応速度式の定数を脱硫反応速度定数 (K s) とする。

なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。

脱硫反応速度定数 = $2 \times [1 / (S p) ^ { 0 . 5 } - 1 / (S f) ^ { 0 . 5 }] \times (L H S V)$

式中、S f : 原料油中の硫黄分 (質量 %)

S p : 反応生成油中の硫黄分 (質量 %)

L H S V : 液空間速度 (h r ⁻¹)

20

脱硫比活性 (%) = 各脱硫反応速度定数 / 比較触媒 g の脱硫反応速度定数 × 1 0 0

【 0 0 8 4 】

原料油並びに生成油の硫黄濃度の分析はニューリー (株) 社製、X 線硫黄分析計 (R X - 6 1 0 S A) で求めた。なお、反応速度定数が高い程、触媒の水素化脱硫活性が優れていることを示す。

触媒 A、B、C、D、E、F、g、h、i、j、k の評価結果を、触媒 g の反応速度定数を 1 0 0 とした場合の相対値で表 3 に示す。また評価終了後の触媒上に析出した炭素量を測定した。これらの結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 3】

触媒	生成油硫黄分 (質量%)	脱硫速度定数 (K e)	脱硫比活性 (%)
A	0. 0 8 8	3. 6 6	1 2 9
B	0. 0 7 7	3. 9 6	1 4 1
C	0. 0 8 9	3. 6 3	1 2 8
D	0. 0 7 8	3. 9 3	1 4 0
E	0. 0 8 0	3. 8 7	1 3 9
F	0. 0 9 2	3. 5 5	1 2 0
g	0. 1 2 4	2. 9 6	1 0 0
h	0. 1 1 2	3. 1 5	1 0 5
i	0. 1 0 3	3. 3 2	1 1 7
j	0. 1 1 5	3. 1 0	1 0 3
k	0. 1 0 8	3. 2 2	1 0 7

10

20

【 0 0 8 6 】

30

【表 4】

触 媒	析出炭素分 (質量%)	脱硫比活性 (%)
A	8. 3	1 2 9
B	8. 1	1 4 1
C	8. 3	1 2 8
D	8. 1	1 4 0
E	8. 1	1 3 9
F	8. 5	1 2 0
g	9. 2	1 0 0
h	8. 4	1 0 5
i	9. 4	1 1 7
j	8. 3	1 0 3
k	8. 1	1 0 7

10

20

30

【 0 0 8 7 】

表 3 に示される結果から、本発明の触媒は、水素化脱硫活性が高いことが判る。一方、活性金属のみ担持した触媒 g では、平均層数も低く、また触媒の吸着熱も高いため、脱硫活性が悪い。リチウム担持後、活性金属及び有機酸を含んだ含浸液をアルミナ担体に担持した後に、焼成を行うことで炭素を含まなくなった触媒 h は、二硫化モリブデンの平均積層数が少なく、水素化脱硫活性が低い。またリチウムのみを除いた触媒 i も触媒の吸着熱が高いため脱硫活性も低い。また触媒の吸着熱も高いため、触媒上の炭素析出量も多いことも脱硫活性が低いことの要因として考えられる。また比表面積の小さい比較例 4 の触媒 j においても水素化脱硫活性が低いことが判る。最後にリチウム担持量が多い触媒 k についても触媒の吸着熱が低すぎるため脱硫活性が低いことがわかる。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 福田 富雄
埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社 中央研究所内
- (72)発明者 水谷 洋
埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社 中央研究所内
- (72)発明者 神戸 英樹
埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社 中央研究所内
- (72)発明者 藤川 貴志
埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社 中央研究所内

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 0 7 3 3 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 1 3 8 9 0 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 7 7 7 7 2 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 9 9 9 6 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 5 6 1 0 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 1 0 G 4 5 / 0 8